

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 656 051 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
03.04.1996 Patentblatt 1996/14

(51) Int Cl.⁶: **C11D 3/22, C11D 3/12,
C11D 11/02**

(21) Anmeldenummer: **93919062.5**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP93/02171

(22) Anmeldetag: **16.08.1993**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 94/04650 (03.03.1994 Gazette 1994/06)

(54) **GERÜSTSTOFF FÜR WASCHMITTEL**

BUILDER FOR DETERGENTS

ADJUVANTS POUR AGENTS DE LAVAGE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR IT LI NL

(30) Priorität: **24.08.1992 DE 4228044**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.06.1995 Patentblatt 1995/23

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien**
D-40191 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:

- **KOTTWITZ, Beatrix**
D-40593 Düsseldorf (DE)
- **UPADEK, Horst**
D-40883 Ratingen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 228 274
WO-A-92/07928

WO-A-90/05175

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Wasch- und Reinigungsmittel, das phosphatfreie Gerüststoffe und Komplexbildner enthält, sowie eine phosphatfreie Gerüststoffkombination und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

In der Praxis wurden als Phosphatsubstitute in Wasch- und Reinigungsmitteln vor allem Zeolith, insbesondere Zeolith NaA, und Mischungen von Zeolith mit Alkali-Silikaten und -Carbonaten sowie polymeren Polycarboxylaten verwendet. Dazu kommen noch Komplexbildner wie die Salze der Nitrilotriessigsäure (NTA), der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und der Phosphonsäuren. Die meist selektiv wirkenden Komplexbildner haben die Aufgabe, Schwermetallionen, die schon in Spuren eine sehr negative Auswirkung auf den Waschvorgang haben können, zu eliminieren (Ullmann, 1987, Vol. 8, Seiten 351 bis 354). Von den Phosphonaten ist bekannt, daß sie auch der Ausfällung schwerlöslicher Calciumsalze und somit der durch schwerlösliche Calciumsalze hervorgerufenen Inkrustation und der Vergrauung des Gewebes entgegenwirken ("Einsatz von Phosphonaten in flüssigen Vollwaschmitteln", M. Paladini, G. Schnorbus, Seifen-Öle-Fette-Wachse, 115. Jahrgang (1989), Seiten 508 bis 511). Schließlich bewirkt der kombinierte Einsatz von Phosphonaten und Copolymeren auf Basis der Acrylsäure und Maleinsäure im Vergleich mit Formulierungen, die nur einen dieser beiden Bestandteile enthalten, einen höheren Weißgrad der Textilien ("Einsatz von Phosphonaten in Haushaltswaschmitteln mit niedrigem Phosphorgehalt (1 %)", M. Paladini, G. Schnorbus, Seifen-Öle-Fette-Wachse, 114. Jahrgang (1988), Seiten 756 bis 760).

Die europäische Patentanmeldung 291 869 beschreibt phosphatfreie Gerüststoffkombinationen aus Zeolith, Aminoalkanpolyphosphonat, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) und polymerem Polycarboxylat, wobei bestimmte Gewichtsverhältnisse der letzten drei Komponenten einen Synergismus bezüglich der Verhinderung der Ausbildung von Faserinkrustationen zeigen.

Die europäische Patentanmeldung 448 298 beschreibt Waschmittel, die als Gerüststoff Zeolith und 3 bis 18 Gew.-% des Komplexbildners Natriumcitrat enthält, wobei das Verhältnis Zeolith (berechnet als wasserfreie Aktivsubstanz) zu Natriumcitrat (berechnet als Dihydrat) 2,5 : 1 bis 6 : 1 beträgt. Die Mittel weisen eine Waschleistung auf, die mit der Waschleistung von Mitteln vergleichbar ist, die als Gerüststoffe Zeolith und Polyacrylate enthalten.

Aus der deutschen Patentanmeldung 40 22 005 ist bekannt, daß Mittel, welche als Gerüststoff den Komplexbildner Citrat und Polyacrylat oder Copolymere der Acrylsäure enthalten, eine bessere Leistung bezüglich der Vergrauung und der Gewebeasche aufweisen als Mittel, die nur Zeolith oder eine Mischung aus Zeolith und Phosphat als Gerüststoff aufweisen.

Es wurde nun gefunden, daß phosphatfreie Mittel, welche bestimmte komplexbildende Polyhydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze oder Mischungen aus diesen enthalten, ein Primärwaschvermögen aufweisen, das mit dem Primärwaschvermögen citrathaltiger Mittel vergleichbar ist, wobei das Sekundärwaschvermögen dieser Mittel hohe Vorteile gegenüber den citrathaltigen Mitteln aufweist.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform ein phosphatfreies Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere ein Textilwaschmittel, das als Gerüststoffe Zeolith und/oder kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel (I) $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist, und als Komplexbildner Polyhydroxydicarbonsäuren bzw. Polyhydroxydicarbonsäuresalze mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und mindestens 2 Hydroxy-Gruppen pro Molekül oder Mischungen aus diesen Säuren und/oder Salzen enthält. Dabei beträgt der Gehalt der Mittel an den Gerüststoffen Zeolith und/oder kristallinen Schichtsilikaten der allgemeinen Formel (I) 15 bis 60 Gew.-%, wobei das Gewichtsverhältnis Gerüststoffe zu Polyhydroxydicarbonsäure bzw. Polyhydroxydicarbonsäuresalz oder Mischungen aus diesen Säuren und/oder Salzen 30 : 1 bis 1 : 1 beträgt.

Gegenstand der Erfindung ist in einer weiteren Ausführungsform eine Gerüststoffkombination, welche als Gerüststoffe Zeolith und/oder kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel (I) $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist, und als Komplexbildner Polyhydroxydicarbonsäuren bzw. Polyhydroxydicarbonsäuresalze mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und mindestens 2 Hydroxy-Gruppen pro Molekül oder Mischungen aus diesen Säuren und/oder Salzen enthalten, wobei das Gewichtsverhältnis Gerüststoffe zu Polyhydroxydicarbonsäure bzw. Polyhydroxydicarbonsäuresalz oder Mischungen aus diesen Säuren und/oder Salzen 30 : 1 bis 1 : 1 beträgt.

Bevorzugte Polyhydroxydicarbonsäuren bzw. Polyhydroxydicarbonsäuresalze sind solche, die 4 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und an jedem Kohlenstoffatom, das keine Carboxylgruppe trägt, eine Hydroxy-Gruppe aufweisen. Insbesondere sind dabei also Polyhydroxydicarbonsäuren und Polyhydroxydicarbonsäuresalze mit 4 Kohlenstoffatomen und 2 Hydroxy-Gruppen, wie Weinsäure und Weinsäuresalze, und mit 6 Kohlenstoffatomen und 4 Hydroxy-Gruppen, wie Galactarsäure (auch Mucinsäure oder Schleimsäure genannt) und Galactarsäuresalze sowie Glucarsäure (auch Saccharinsäure genannt) und Glucarsäuresalze, bevorzugt. Dabei können auch Mischungen der Säuren, der Monosalze und/oder der Disalze eingesetzt werden. Die Salze werden vorzugsweise als Natrium- oder Kaliumsalze eingesetzt. Zu den besonders vorteilhaften Polyhydroxydicarbonsäuresalzen gehören daher die Mononatriumsalze und Dinatriumsalze sowie die Monokalium- und Dikaliumsalze der Weinsäure, der Galactarsäure und der D-Glucarsäure.

Die Zeolithe kommen in der üblichen hydratisierten, feinkristallinen Form zum Einsatz. Ihr Wassergehalt liegt vorzugsweise zwischen 19 und 22 Gew.-%. Sie weisen praktisch keine Teilchen größer als 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 % aus Teilchen einer Größe kleiner als 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentanmeldung 24 12 837 bestimmt wird, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g. Geeignet ist insbesondere der Zeolith NaA, ferner auch der Zeolith NaX sowie Mischungen aus NaA und NaX. Mengenangaben und Gewichtsverhältnisse, die den Gerüststoff Zeolith betreffen, werden im Rahmen dieser Erfindung - sofern nichts anderes angegeben ist - auf wasserfreie Aktivsubstanz bezogen.

Geeignete Substitute bzw. Teils Substitute für Phosphate und Zeolithe sind kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel (I) $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der Formel (I) sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β -

als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der deutschen Patentanmeldung 39 39 919 beschrieben ist.

Die erfindungsgemäßen Mittel oder Gerüststoffkombinationen können auch Mischungen aus Zeolith und den kristallinen Schichtsilikaten der allgemeinen Formel (I) enthalten, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist. Vorzugsweise wird jedoch Zeolith entweder allein oder in einem Gewichtsverhältnis Zeolith zu kristallinem Schichtsilikat (I) von 10:1 bis 1:3 und insbesondere von 3:1 bis 1:1 eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Mittel oder Gerüststoffkombinationen enthalten dabei die Gerüststoffe Zeolith und/oder kristalline Schichtsilikate (I) und die Komplexbildner Polyhydroxydicarbonsäure bzw. Polyhydroxydicarbonsäuresalz oder Mischungen aus diesen Säuren und/oder Salzen vorteilhafterweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:1, vorzugsweise von 10:1 bis 1,5:1 und insbesondere von 5:1 bis 1,5:1.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere die Textilwaschmittel, liegen vorzugsweise in granularer Form vor. Vorteilhafte Mittel enthalten 15 bis 50 Gew.-% Zeolith und/oder kristalline Schichtsilikate (I) und 1 bis 20 Gew.-% Polyhydroxydicarbonsäuren bzw. Polyhydroxydicarbonsäuresalze mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und mindestens 2 Hydroxy-Gruppen pro Molekül, wobei solche Polyhydroxydicarbonsäuren bzw. Polyhydroxydicarbonsäuresalze bevorzugt sind, in denen jedes Kohlenstoffatom, das keine Carboxylgruppe trägt, eine Hydroxy-Gruppe aufweist. Besonders bevorzugt sind Mittel, welche 18 bis 40 Gew.-%, insbesondere 20 bis 35 Gew.-%, Zeolith enthalten, wobei das Gewichtsverhältnis Zeolith zu Polyhydroxydicarbonsäure bzw. Polyhydroxydicarbonsäuresalz oder Mischungen aus diesen Säuren und/oder Salzen 20 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise 10 : 1 bis 1,5 : 1 und insbesondere 5 : 1 bis 1,5 : 1 beträgt. Dabei sind insbesondere solche Mittel mit Vorteilen behaftet, welche 2 bis 15 Gew.-% und vorzugsweise 4 bis 12 Gew.-% Galactarsäure bzw. Galactarsäuresalz, Glucarsäure bzw. Glucarsäuresalz, Weinsäure bzw. Weinsäuresalz oder Mischungen aus diesen Säuren und/oder Salzen enthalten.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können zwar noch weitere übliche Gerüststoffe und Komplexbildner, beispielsweise Phosphonate, die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen und (co-)polymere Polycarbonsäuren bzw. Polycarboxylate wie die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen), wobei insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure bevorzugt sind, zusätzlich enthalten. Doch tragen diese zusätzlich eingesetzten Gerüststoffe und Komplexbildner nicht weiter zur signifikanten Verbesserung des Sekundärwaschvermögens bei.

Phosphonate und zwar vorzugsweise die neutral reagierenden Natriumsalze von beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat und Diethylentriaminpentamethylenphosphonat werden häufig als Enzym- oder Bleichstabilisatoren in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-% verwendet. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Primärwaschleistung sowie die Bleichmittel- und Enzymstabilität der erfindungsgemäßen Mittel durch den Einsatz von Phosphonaten nicht erhöht werden. Das Sekundärwaschvermögen der erfindungsgemäßen Mittel ist durch den Einsatz der Polyhydroxydicarbonsäuren bzw. deren Salze derart gestiegen, daß auf den Einsatz von Phosphonaten ohne Leistungseinbußen verzichtet werden kann. Daher sind Mittel bevorzugt, die keine Phosphonate enthalten. Dasselbe gilt für die üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten genannten (co-)polymeren Polycarbonsäuren bzw. Polycarboxylate, insbesondere für die Copolymeren der Acrylsäure mit Maleinsäure, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten und deren relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, im allgemeinen 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000, beträgt. Daher sind auch Mittel bevorzugt, die keine (co-)polymeren Polycarbonsäuren bzw. Polycarboxylate enthalten. Insbesondere sind solche Mittel bevorzugt, die weder Phosphonat noch (co-)polymere Polycarboxylate enthalten.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß die erfindungsgemäßen Mittel, die als Komplexbildner Polyhydroxy-

dicarbonsäuren, Polyhydroxydicarbonsäuresalze oder Mischungen aus diesen enthalten, im Vergleich zu einem Mittel, das anstelle der erfindungsgemäßen Komplexbildner Polyhydroxytricarbonsäuren bzw. Polyhydroxytricarbonsäuresalze wie Citronensäure bzw. Citrat enthält, bei gleichbleibender Primärwaschleistung eine signifikant höhere Sekundärwaschwirkung aufweisen. Durch den zusätzlichen Einsatz von Citronensäure bzw. Citrat werden dabei keine weitergehenden signifikanten Verbesserungen des Sekundärwaschvermögens erzielt, so daß besonders bevorzugte Mittel frei von Citronensäure bzw. Citrat sind.

Die erfindungsgemäßen Gerüststoffkombinationen können noch weitere Bestandteile enthalten, beispielsweise anorganische, in Wasser alkalisch oder neutral reagierende Salze. Insbesondere ist es jedoch bevorzugt, daß die Gerüststoffkombinationen mit flüssigen bis wachsartigen Komponenten, beispielsweise Silikonölen und Paraffinölen, vorzugsweise jedoch mit nichtionischen Tensiden besprüht sind.

Außer den genannten Inhaltsstoffen können die erfindungsgemäßen Mittel bekannte, in Wasch- und Reinigungsmitteln üblicherweise eingesetzte Zusatzstoffe, beispielsweise Tenside, Bleichmittel und Bleichaktivatoren, in Wasser alkalisch reagierende Salze, Löslichkeitsverbesserer wie herkömmliche Hydrotrope oder Polyalkylenglykole, beispielsweise Polyethylenglykole, Schaum-inhibitoren, optische Aufheller, Enzyme, Enzymstabilisatoren, geringe Mengen an neutralen Füllsalzen sowie Farb- und Duftstoffe, Trübungsmittel oder Perlglanzmittel enthalten.

Der Gehalt der Mittel an anionischen und nichtionischen Tensiden einschließlich Seife beträgt vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-%, vorteilhafterweise 12 bis 28 Gew.-% und insbesondere 15 bis 25 Gew.-%.

Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen beispielsweise C_9 - C_{13} -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12} - C_{18} -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12} - C_{18} -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Geeignet sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate). Insbesondere kommen hierbei Ester von α -Sulfofettsäuren, die durch α -Sulfonierung der Alkylester von Fettsäuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 8 bis 20 C-Atomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen hergestellt werden, in Betracht. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um die α -sulfonierten Ester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, wobei auch Sulfonierungsprodukte von ungesättigten Fettsäuren, beispielsweise Ölsäure, in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen nicht oberhalb etwa 2 bis 3 Gew.-%, vorhanden sein können. Insbesondere sind α -Sulfofettsäurealkylester bevorzugt, die eine Alkylkette mit nicht mehr als 4 C-Atomen in der Estergruppe aufweisen, beispielsweise Methylester, Ethylester, Propylester und Butylester. Mit besonderem Vorteil werden die Methylester der α -Sulfofettsäuren (MES) eingesetzt. Weitere geeignete Aniontenside sind die durch Esterspaltung der α -Sulfofettsäurealkylester erhältlichen α -Sulfofettsäuren bzw. ihre Di-Salze. Die Mono-Salze der α -Sulfofettsäurealkylester fallen schon bei ihrer großtechnischen Herstellung als wäßrige Mischung mit begrenzten Mengen an Di-Salzen an. Auch Mischungen von Mono-Salzen und Di-Salzen mit weiteren Tensiden, beispielsweise mit Alkylbenzolsulfonat, sind bevorzugt.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung durch ein Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfurierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure. Geht man dabei von Fetten und Ölen, also natürlichen Gemischen unterschiedlicher Fettsäureglycerinester aus, so ist es erforderlich, die Einsatzprodukte vor der Sulfierung in an sich bekannter Weise mit Wasserstoff weitgehend abzusättigen, d.h. auf Iodzahlen kleiner 5, vorteilhafterweise kleiner 2 zu härten. Typische Beispiele geeigneter Einsatzstoffe sind Palmöl, Palmkernöl, Palmstearin, Olivenöl, Rüböl, Korianderöl, Sonnenblumenöl, Baumwollsaatöl, Erdnußöl, Leinöl, Lardöl oder Schweineschmalz. Aufgrund ihres hohen natürlichen Anteils an gesättigten Fettsäuren hat es sich jedoch als besonders vorteilhaft erwiesen, von Kokosöl, Palmkernöl oder Rindertalg auszugehen. Die Sulfierung der gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen oder der Mischungen aus Fettsäureglycerinestern mit Iodzahlen kleiner 5, die Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen enthalten, erfolgt vorzugsweise durch Umsetzung mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließender Neutralisierung mit wäßrigen Basen, wie sie in der internationalen Patentanmeldung WO 91/9009 angegeben ist.

Die Sulfierprodukte stellen ein komplexes Gemisch dar, das im wesentlichen Mono-, Di- und Triglyceridsulfonate mit α -ständiger und/oder innenständiger Sulfonsäuregruppierung enthält. Als Nebenprodukte bilden sich sulfonierte Fettsäuresalze, Glyceridsulfate, Glycerinsulfate, Glycerin und Seifen. Geht man bei der Sulfierung von gesättigten Fettsäuren oder gehärteten Fettsäureglycerinestergemischen aus, so kann der Anteil der α -sulfonierten Fettsäure-Disalze je nach Verfahrensführung durchaus bis etwa 60 Gew.-% betragen.

Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12} - C_{18} -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Die Sulfonatgruppe ist dabei über die gesamte Kohlenstoffkette statistisch verteilt, wobei die sekundären Alkansulfonate überwiegen.

Geeignete Tenside vom Sulfat-Typ sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, insbesondere aus Fettalkoholen, z.B. aus Talgfettalkohol, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol, oder den C₁₀-C₂₀-Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid, sind geeignet. Bevorzugte Fettalkylsulfate leiten sich von aus Kokosöl, Palm- und Palmkernöl gewonnenen Fettalkoholgemischen, die zusätzlich noch Anteile an ungesättigten Alkoholen, z.B. an Oleylalkohol, enthalten können, ab. Eine bevorzugte Verwendung finden dabei Gemische, in denen der Anteil der Alkylreste zu 50 bis 70 Gew.-% auf C₁₂, zu 18 bis 30 Gew.-% auf C₁₄, zu 5 bis 15 Gew.-% auf C₁₆, unter 3 Gew.-% auf C₁₀ und unter 10 Gew.-% auf C₁₈ verteilt sind.

Ebenso bevorzugte Anionenside sind die Salze der Alkylsulfobornsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobornsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobornsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈- bis C₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt.

Bevorzugte granulare Wasch- und Reinigungsmittel enthalten als anionische Tenside Alkylbenzolsulfonate und/oder Alkylsulfat, vorzugsweise Fettalkylsulfat, und/oder sulfierte Fettsäureglycerinester, wobei das Gewichtsverhältnis sulfierte Fettsäureglycerinester zu Alkylbenzolsulfonat und/oder Alkylsulfat 1 : 9 bis 4 : 1 und insbesondere 2 : 5 bis 2 : 1 beträgt.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 8 und insbesondere von 0,5 bis 5 Gew.-%, in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 bis 100 Gew.-% aus gesättigten C₁₂-C₂₄-Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze vor.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die granularen Wasch- und Reinigungsmittel zusätzlich zu den anionischen Tensiden auch nichtionische Tenside, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 15 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 2 bis 12 Gew.-%, enthalten.

Als nichtionische Tenside dienen vorzugsweise flüssige ethoxylierte und/ oder propoxylierte Alkohole, die sich von primären Alkoholen mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Alkylenoxid ableiten, in denen der Alkoholrest linear oder in 2-Stellung methylverzweigt sein kann, beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch lineare Reste aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen bevorzugt, wie z.B. aus Kokos-, Talgfett- oder Oleylalkohol. Insbesondere werden C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉-C₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 5 EO eingesetzt.

Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Insbesondere sind Alkoholethoxylate bevorzugt, die durchschnittlich 2 bis 8 Ethylenoxidgruppen aufweisen.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10.

Weitere geeignete Inhaltsstoffe der granularen Mittel sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, amorphe oder kristalline Silikate oder Mischungen aus diesen; insbesondere werden Alkalicarbonat und Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis Na₂O : SiO₂ von 1 : 1 bis 1 : 4,5, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 3,5, eingesetzt. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilikat beträgt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-% und insbesondere 2 bis 5 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind jedoch Mittel, die Natrium- und/ oder Kaliumcarbonat in Mengen bis etwa 20 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 2 und 15 Gew.-% und insbesondere zwischen 5 und 14 Gew.-% enthalten.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie

Perbenzoate, Peroxaphthalate, Diperazelainsäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat eingesetzt wird.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit H_2O_2 organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Mittel an Bleichaktivatoren liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%. Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren sind N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin und 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische sowie Polyvinylpyrrolidon, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

Das Schäumvermögen der Tenside läßt sich durch Kombination geeigneter Tensidtypen steigern oder verringern: eine Verringerung läßt sich ebenfalls durch Zusätze nichttensidartiger Substanzen erreichen. Ein verringertes Schäumvermögen, das beim Arbeiten in Maschinen erwünscht ist, erreicht man vielfach durch Kombination verschiedener Tensidtypen, z.B. von Sulfaten und/oder Sulfonaten mit nichtionischen Tensiden und/oder mit Seifen. Bei Seifen steigt die schaumdämpfende Wirkung mit dem Sättigungsgrad und der C-Zahl des Fettsäuresalzes an. Als schauminhibierende Seifen eignen sich daher solche Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C_{18} - C_{24} -Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure. Mit Vorteil werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Ihr Anteil kann etwa 0,2 bis etwa 2 Gew.-% betragen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

Zusätzlich können die Mittel Enzymstabilisatoren enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2-Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure (H_3BO_3), der Metaborsäure (HBO_2) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure $H_2B_4O_7$).

Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryl-diphenyls anwesend sein, z.B. die Verbindung 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyl. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Es wurde außerdem gefunden, daß einheitlich weiße Granulate erhalten werden, wenn die Mittel außer den üblichen Aufhellern in üblichen Mengen, beispielsweise zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,3 Gew.-%, auch geringe Mengen, beispielsweise 10^{-6} bis 10^{-3} Gew.-%, vorzugsweise um 10^{-5} Gew.-%, eines blauen Farbstoffs enthält. Ein besonders bevorzugter Farbstoff ist Tinolux^(R) (Handelsprodukt der Ciba-Geigy).

Die erfindungsgemäßen granularen Wasch- und Reinigungsmittel können ein Schüttgewicht zwischen etwa 300 und 1100 g/l aufweisen. Dabei werden Granulate bevorzugt, die ein Schüttgewicht oberhalb 450 g/l, insbesondere zwischen 500 und 1100 g/l aufweisen.

Sowohl die erfindungsgemäßen Gerüststoffkombinationen als auch die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können in an sich üblicher Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Extrudieren und/oder durch Sprühtrocknung einer wäßrigen Aufschlämmung und gegebenenfalls anschließende Zumischung von temperaturempfindlichen Komponenten hergestellt werden. Im Falle der Wasch- und Reinigungsmittel können dabei separat hergestellte Gerüststoffkombinationen in Form eines sprühtrockneten oder granulierten Compounds als Zumischkompo-

nente zu anderen granularen Bestandteilen des Wasch- und Reinigungsmittels eingesetzt werden. Ebenso ist es möglich, die Gerüststoffe und Komplexbildner einzeln in an sich üblicher Weise und beliebiger Reihenfolge in die Mittel einzuarbeiten.

5 Beispiele

Es wurden granuläre Waschmittel nachstehender Zusammensetzung (Vergleichsbeispiele V1 bis V3 sowie erfindungsgemäße Mittel M1/1 bis M3/2) in herkömmlicher Weise durch Sprühtrocknung hergestellt und getestet. Dabei wurden die Bestandteile Perborat, Bleichaktivator und Enzym-Granulat sowie die Komplexbildner einschließlich des copolymeren Polyacrylats und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) im Vergleichsbeispiel V3 nachträglich zuge-

	Basis-Zusammensetzung	(in Gew.-Teilen)
15	Natriumdodecylbenzolsulfonat	7,5
	C ₁₂ -C ₁₈ -Fettsäureseife	1,5
	C ₁₂ -C ₁₈ -Fettalkohol mit 5 EO	4,5
	Talgfettalkohol mit 5 EO	0,8
	Zeolith	25,0
20	Natriumcarbonat	13,2
	Natriumsilikat (1:2)	3,5
	Magnesiumsilikat	1,0
	Perborattetrahydrat	25,0
25	Tetraacetylenhydriammin	3,0
	CMC/MC	0,8
	opt. Aufheller	0,2
	Enzym-Granulat	1,5
	Silikonöl	0,5
30	Wasser	7,5
	Natriumsulfat (und andere Salze aus Lösungen)	4,0

Zusatz an Komplexbildnern:

35	V1	Trinatriumcitrat-dihydrat	5,0
	M1/1	Dinatriumtartrat-dihydrat	5,0
	M2/1	Galactarsäure-dinatriumsalz	5,0
40	M3/1	D-Glucarsäure-monokaliumsalz	5,0
	V2	Trinatriumcitrat-dihydrat	10,0
45	M1/2	Dinatriumtartrat-dihydrat	10,0
	M2/2	Galactarsäure-dinatriumsalz	10,0
	M3/2	D-Glucarsäure-monokaliumsalz	10,0
50	V3	Sokalan CP5 (R) (Copolymeres der Acrylsäure mit Maleinsäure, Handelsprodukt der BASF)	4,0
55		HEDP	0,5

Die Prüfung erfolgte unter praxisnahen Bedingungen in Haushaltswaschmaschinen. Hierzu wurden die Maschinen

mit 3,5 kg sauberer Füllwäsche und 0,5 kg Testgewebe beschickt, wobei das Testgewebe zum Teil mit üblichen Test-
 anschmutzungen imprägniert war (zur Prüfung des Primärwaschvermögens) und zum Teil aus weißem Gewebe bestand
 (zur Prüfung des Sekundärwaschvermögens). Als weißes Testgewebe wurde Streifen aus standardisiertem Baumwoll-
 gewebe (Wäschereiforschungsanstalt Krefeld: WFK), Nessel (BN), Wirkware (Baumwolltricot; B) und Frottiergewebe
 (FT) verwendet. Waschbedingungen: Leitungswasser von 23 °d (äquivalent 230 mg CaO/l), eingesetzte Waschmittel-
 menge pro Mittel und Maschine 146 g, Wascht Temperatur 25 bis 90 °C (Aufheizzeit 60 Minuten, 15 Minuten bei 90 °C),
 Flottenverhältnis (kg Wäsche : Liter Waschlauge im Hauptwaschgang) 1:5,7, 4maliges Nachspülen mit Leitungswasser,
 Abschleudern und Trocknen.

Die Primärwaschleistungen der Mittel V1 bis V3 sowie M1/1 bzw. M1/2 bis M3/1 bzw. M3/2 waren vergleichbar.
 Auch bei der Vergrauung der Gewebe wurden keine signifikanten Unterschiede erzielt.

Nach 25 Waschzyklen wurde der Aschegehalt der Textilproben quantitativ bestimmt. Die erfindungsgemäßen Mittel
 M1/1 bzw. M1/2 bis M3/1 bzw. M3/2 zeigten im Durchschnitt über alle Textilgewebe bessere Aschegehalte als die Ver-
 gleichsbeispiele V1 bis V3.

Analoge Ergebnisse wurden mit Mitteln erzielt, die durch Granulierung oder Extrusion hergestellt wurden und/oder
 eine andere Tensidbasis enthielten.

Gew.-% Asche					
	FT	BN	B	WFK	φ
Anfangswert	0,25	0,46	0,19	0,99	0,47
V1	2,75	4,61	1,94	8,83	4,53
M1/1	0,80	1,04	0,50	3,10	1,36
M2/1	0,97	1,11	0,41	3,20	1,42
M3/1	0,85	0,72	0,51	2,17	1,06
V2	2,73	3,69	1,70	7,81	3,98
M1/2	0,74	0,84	0,51	2,75	1,21
M2/2	1,17	1,07	0,64	3,27	1,53
M3/2	1,13	0,80	0,63	2,72	1,32
V3	1,22	1,76	2,34	6,09	2,85

Gew.-% Gesamtinkrustation			
	B	WFK	φ
Anfangswert	1,99	2,69	2,34
V1	9,10	15,44	12,52
M1/1	2,64	5,62	4,13
M2/1	2,80	6,05	4,42
M3/1	2,16	4,50	3,33
V2	7,90	13,60	10,75
M1/2	2,33	5,49	3,91
M2/2	2,69	6,05	4,37
M3/2	2,18	4,87	3,52
V3	3,78	8,81	6,29

Bei der Bestimmung der Aschen wird durch die Verbrennung organischer Bestandteile üblicherweise ein niedrigerer
 Wert erhalten als der eigentlichen Inkrustation entspricht. Zur Kontrolle wurde daher auch die Gesamtinkrustation be-
 stimmt (1. Wägung des unbehandelten Gewebes, 2. Wägung des Gewebes nach 25 Waschzyklen, 3. Wägung des
 Gewebes nach Extraktion mit EDTA, 4. Bestimmung der sogenannten "löslichen Asche" aus der Differenz der Wägungen

2. und 3., 5. Veraschung des extrahierten Gewebes zur Bestimmung der Restasche, 6. Bestimmung der Gesamtinkrustation (Summe aus löslicher Asche und Restasche)).

5 Patentansprüche

1. Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere ein Textilwaschmittel, enthaltend als phosphatfreie Gerüststoffe Zeolith und/oder kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel (I) $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist, und Komplexbildner, dadurch gekennzeichnet, daß es die Gerüststoffe in Mengen von 15 bis 60 Gew.-% und Komplexbildner ausgewählt aus Polyhydroxydicarbonsäuren bzw. Polyhydroxydicarbonsäuresalzen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und mindestens 2 Hydroxy-Gruppen pro Molekül oder Mischungen aus diesen Säuren und/oder Salzen enthält, wobei das Gewichtsverhältnis Gerüststoffe zu Polyhydroxydicarbonsäure bzw. Polyhydroxydicarbonsäuresalz oder Mischungen aus diesen Säuren und/oder Salzen 30 : 1 bis 1 : 1 beträgt.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 15 bis 50 Gew.-% Zeolith und/oder kristalline Schichtsilikate und 1 bis 20 Gew.-% Polyhydroxydicarbonsäuren bzw. Polyhydroxydicarbonsäuresalze mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen enthält, wobei jedes Kohlenstoffatom, welches keine Carboxylgruppe trägt, eine Hydroxy-Gruppe aufweist.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 10 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 28 Gew.-% und insbesondere 15 bis 25 Gew.-% anionische und nichtionische Tenside einschließlich Seife, 18 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%, Zeolith enthält, wobei das Gewichtsverhältnis Zeolith zu Polyhydroxydicarbonsäure bzw. Polyhydroxydicarbonsäuresalz oder Mischungen aus diesen Säuren und/oder Salzen 20 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise 10 : 1 bis 1,5 : 1 und insbesondere 5 : 1 bis 1,5 : 1 beträgt.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es 2 bis 15 Gew.-% und vorzugsweise 4 bis 12 Gew.-% Galactarsäure bzw. Galactarsäuresalz, Glucarsäure bzw. Glucarsäuresalz, Weinsäure bzw. Weinsäuresalz oder Mischungen aus diesen Säuren und/oder Salzen enthält.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es keine Phosphonate enthält.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es keine (co)polymeren Polycarbonsäuren bzw. Polycarboxylate enthält.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es kein Citrat enthält.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es Natriumcarbonat und/oder Kaliumcarbonat in Mengen von 2 bis 15, vorzugsweise 5 bis 14 Gew.-% enthält.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Schüttgewicht zwischen 300 und 1100 g/l, vorzugsweise zwischen 500 und 1000 g/l aufweist.
10. Gerüststoffkombination, enthaltend Gerüststoffe und einen Komplexbildner, dadurch gekennzeichnet, daß als Gerüststoffe Zeolith und/oder kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel (I) $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist, und als Komplexbildner Polyhydroxydicarbonsäuren bzw. Polyhydroxydicarbonsäuresalze mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und mindestens 2 Hydroxy-Gruppen pro Molekül oder Mischungen aus diesen Säuren und/oder Salzen enthalten sind und das Gewichtsverhältnis Gerüststoffe zu Polyhydroxydicarbonsäure bzw. Polyhydroxydicarbonsäuresalz oder Mischungen aus diesen Säuren und/oder Salzen 30 : 1 bis 1 : 1 beträgt.
11. Gerüststoffkombination nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß Polyhydroxydicarbonsäuren bzw. Polyhydroxydicarbonsäuresalze mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen enthalten sind, welche an jedem Kohlenstoffatom, das keine Carboxylgruppe trägt, eine Hydroxy-Gruppe aufweist, wobei das Gewichtsverhältnis Gerüststoffe, insbesondere Zeolith, zu Polyhydroxydicarbonsäure bzw. Polyhydroxydicarbonsäuresalz oder Mischungen aus diesen Säuren und/oder Salzen 20 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise 10 : 1 bis 1,5 : 1 und insbesondere 5 : 1 bis 1,5 : 1 beträgt.
12. Gerüststoffkombination nach Anspruch 10 oder 11 dadurch gekennzeichnet, daß als Polyhydroxydicarbonsäure

bzw. Polyhydroxydicarbonsäuresalz Galactarsäure bzw. Galactarsäuresalz, Glucarsäure bzw. Glucarsäuresalz, Weinsäure bzw. Weinsäuresalz oder Mischungen aus diesen Säuren und/oder Salzen enthalten sind.

13. Gerüststoffkombination nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Gerüststoffkombination mit flüssigen bis wachsartigen Komponenten, vorzugsweise mit Niotensiden, besprüht ist.
14. Verfahren zu Herstellung einer Gerüststoffkombination, enthaltend als Gerüststoffe Zeolith und/oder kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel (I) $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist, und als Komplexbildner Polyhydroxydicarbonsäuren bzw. Polyhydroxydicarbonsäuresalze mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und mindestens 2 Hydroxy-Gruppen pro Molekül oder Mischungen aus diesen Säuren und/oder Salzen, dadurch gekennzeichnet, daß die Gerüststoffkombination durch Mischen, Granulieren und/oder durch Sprühtrocknung hergestellt wird.
15. Verfahren zur Herstellung eines granularen Wasch- und Reinigungsmittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Granulat durch Sprühtrocknung hergestellt wird.
16. Verfahren zur Herstellung eines granularen Wasch- und Reinigungsmittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Granulat durch ein Granulier- oder Extrudierverfahren hergestellt wird.
17. Verfahren zur Herstellung eines granularen Wasch- und Reinigungsmittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Gerüststoffkombination aus Zeolith und/oder kristallinen Schichtsilikaten der allgemeinen Formel (I) $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist, und Polyhydroxydicarbonsäuren bzw. Polyhydroxydicarbonsäuresalzen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und mindestens 2 Hydroxy-Gruppen oder Mischungen aus diesen Säuren und/oder Salzen in Form eines sprühgetrockneten oder granulierten Compounds als Zumischkomponente zu anderen granularen Bestandteilen von Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt wird.

Claims

1. A detergent, more particularly a laundry detergent, containing zeolite and/or crystalline layer silicates corresponding to general formula (I): $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, where M is sodium or hydrogen, x is a number of 1.9 to 4 and y is a number of 0 to 20, as phosphate-free builders together with complexing agents, characterized in that it contains the builders in quantities of 15 to 60% by weight and complexing agents selected from polyhydroxydicarboxylic acids or polyhydroxydicarboxylic acid salts containing 4 to 6 carbon atoms and at least 2 hydroxy groups per molecule or mixtures of these acids and/or salts, the ratio by weight of builders to polyhydroxydicarboxylic acid or polyhydroxydicarboxylic acid salt or mixtures of these acids and/or salts being 30:1 to 1:1.
2. A detergent as claimed in claim 1, characterized in that it contains 15 to 50% by weight of zeolite and/or crystalline layer silicates and 1 to 20% by weight of polyhydroxydicarboxylic acids or polyhydroxydicarboxylic acid salts containing 4 to 6 carbon atoms, each carbon atom that does not carry a carboxyl group bearing a hydroxy group.
3. A detergent as claimed in claim 1 or 2, characterized in that it contains 10 to 35% by weight, preferably 12 to 28% by weight and more preferably 15 to 25% by weight of anionic and nonionic surfactants, including soap, and 18 to 40% by weight and preferably 20 to 35% by weight of zeolite, the ratio by weight of zeolite to polyhydroxydicarboxylic acid or polyhydroxydicarboxylic acid salt or mixtures of these acids and/or salts being 20:1 to 1:1, preferably 10:1 to 1.5:1 and more preferably 5:1 to 1.5:1.
4. A detergent as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that it contains 2 to 15% by weight and preferably 4 to 12% by weight of galactosaccharic acid or galactosaccharic acid salt, glucaric acid or glucaric acid salt, tartaric acid or tartaric acid salt or mixtures of these acids and/or salts.
5. A detergent as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that it does not contain any phosphonates.
6. A detergent as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that it does not contain any (co)polymeric polycarboxylic acids or polycarboxylates.
7. A detergent as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that it does not contain any citrate.

8. A detergent as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that it contains sodium carbonate and/or potassium carbonate in quantities of 2 to 15% by weight and preferably in quantities of 5 to 14% by weight.
9. A detergent as claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that it has an apparent density of 300 to 1100 g/l and preferably 500 to 1000 g/l.
10. A builder combination containing builders and a complexing agent, characterized in that it contains zeolite and/or crystalline layer silicates corresponding to general formula (I): $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, where M is sodium or hydrogen, x is a number of 1.9 to 4 and y is a number of 0 to 20, as builders and polyhydroxydicarboxylic acids or polyhydroxydicarboxylic acid salts containing 4 to 6 carbon atoms and at least 2 hydroxy groups per molecule or mixtures of these acids and/or salts as complexing agents, the ratio by weight of builders to polyhydroxydicarboxylic acid or polyhydroxydicarboxylic acid salt or mixtures of these acids and/or salts being 30:1 to 1:1.
11. A builder combination as claimed in claim 10, characterized in that it contains polyhydroxydicarboxylic acids or polyhydroxydicarboxylic acid salts with 4 to 6 carbon atoms which contain a hydroxy group at each carbon atom that does not carry a carboxyl group, the ratio by weight of builders, more particularly zeolite, to polyhydroxydicarboxylic acid or polyhydroxydicarboxylic acid salt or mixtures of these acids and/or salts being 20:1 to 1:1, preferably 10:1 to 1.5:1 and more preferably 5:1 to 1.5:1.
12. A builder combination as claimed in claim 10 or 11, characterized in that it contains galactosaccharic acid or galactosaccharic acid salt, glucaric acid or glucaric acid salt, tartaric acid or tartaric acid salt or mixtures of these acids and/or salts as the polyhydroxydicarboxylic acids or polyhydroxydicarboxylic acid salts.
13. A builder combination as claimed in any of claims 10 to 12, characterized in that the builder combination is sprayed with liquid to wax-like components, preferably with nonionic surfactants.
14. A process for the production of a builder combination containing zeolite and/or crystalline layer silicates corresponding to general formula (I): $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, where M is sodium or hydrogen, x is a number of 1.9 to 4 and y is a number of 0 to 20, as builders and polyhydroxydicarboxylic acids or polyhydroxydicarboxylic acid salts with 4 to 6 carbon atoms and at least 2 hydroxy groups per molecule or mixtures of these acids and/or salts as complexing agents, characterized in that the builder combination is produced by mixing, granulation and/or by spray drying.
15. A process for the production of the granular detergent claimed in any of claims 1 to 9, characterized in that the granules are produced by spray drying.
16. A process for the production of the granular detergent claimed in any of claims 1 to 9, characterized in that the granules are produced by granulation or extrusion.
17. A process for the production for the granular detergent claimed in any of claims 1 to 9, characterized in that the builder combination of zeolite and/or crystalline layer silicates corresponding to general formula (I): $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, where M is sodium or hydrogen, x is a number of 1.9 to 4 and y is a number of 0 to 20, and polyhydroxydicarboxylic acids or polyhydroxydicarboxylic acid salts containing 4 to 6 carbon atoms and at least 2 hydroxy groups or mixtures of these acids and/or salts is used in the form of a spray-dried or granulated compound for mixing with other granular constituents of detergents.

Revendications

1. Agent de lavage et de nettoyage, en particulier agent de lavage pour les textiles contenant comme adjuvants sans phosphates, de la zéolithe et/ou des silicates stratifiés cristallins de la formule générale (I) $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, dans laquelle M représente le sodium ou l'hydrogène, x, un nombre de 1.9 à 4 et y, un nombre de 0 à 20, ainsi que des complexants, caractérisé en ce qu'il renferme les adjuvants en proportions de 15 à 60 % en poids et des complexants sélectionnés parmi des acides ou des sels d'acides polyhydroxydicarboxyliques comportant 4 à 6 atomes de carbone et au moins 2 groupes hydroxy par molécule, ou des mélanges de ces acides et/ou sels. Le rapport pondéral entre les adjuvants et l'acide ou le sel d'acide polyhydroxydicarboxylique ou les mélanges de ces acides et/ou sels étant compris entre 30:1 et 1:1.
2. Agent selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient 15 à 50 % en poids de zéolithe et/ou de silicates

stratifiés cristallins et 1 à 20 % en poids d'acides ou de sels d'acides polyhydroxydicarboxyliques comportant 4 à 6 atomes de carbone, chaque atome de carbone, qui ne porte pas de groupe carboxyle présentant un groupe hydroxy.

3. Agent selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il contient 10 à 35 % en poids, de préférence 12 à 28 % en poids et, en particulier, 15 à 25 % en poids de surfactifs anioniques et non ioniques, y compris du savon, 18 à 40 % en poids, de préférence 20 à 35 % en poids de zéolithe, le rapport pondéral entre la zéolithe et l'acide ou le sel d'acide polyhydroxydicarboxylique ou les mélanges de ces acides ou sels, atteignant 20:1 à 1:1, de préférence 10:1 à 1,5:1 et, en particulier, 5:1 à 1,5:1.
4. Agent selon une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il contient 2 à 15 % en poids et, de préférence, 4 à 12 % en poids d'acide ou de sel d'acide galactarique, d'acide ou de sel d'acide glucarique, d'acide ou de sel d'acide tartrique ou de mélanges de ces acides et/ou sels.
5. Agent selon une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il ne contient pas de phosphonates.
6. Agent selon une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il ne contient pas d'acides polycarboxyliques ni de polycarboxylates (co-)polymères.
7. Agent selon une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il ne contient pas de citrate.
8. Agent selon une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il contient du carbonate de sodium et/ou du carbonate de potassium en quantités de 2 à 15, de préférence, de 5 à 14 % en poids.
9. Agent selon une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il présente une densité en vrac comprise entre 300 et 1100 g/l, de préférence comprise entre 500 et 1000 g/l.
10. Association d'adjuvants contenant des adjuvants et un complexant, caractérisée en ce qu'elle contient comme adjuvants, de la zéolithe et/ou des silicates stratifiés cristallins de la formule générale (I) $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, dans laquelle M représente le sodium ou l'hydrogène, x, un nombre de 1,9 à 4 et y, un nombre de 0 à 20, et comme complexants, des acides ou des sels d'acides polyhydroxydicarboxyliques comportant 4 à 6 atomes de carbone et au moins 2 groupes hydroxy par molécule, ou des mélanges de ces acides et/ou sels, et en ce que le rapport pondéral entre les adjuvants et l'acide ou le sel d'acide polyhydroxydicarboxylique ou les mélanges de ces acides et/ou sels est compris entre 30:1 et 1:1.
11. Association d'adjuvants selon la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle contient des acides ou des sels d'acides polyhydroxydicarboxyliques comportant 4 à 6 atomes de carbone, qui présentent un groupe hydroxy sur chaque atome de carbone ne portant pas de groupe carboxyle, le rapport pondéral entre les adjuvants, en particulier la zéolithe, et l'acide ou le sel d'acide polyhydroxydicarboxylique ou les mélanges de ces acides ou sels, atteignant 20:1 à 1:1, de préférence 10:1 à 1,5:1 et, en particulier, 5:1 à 1,5:1.
12. Association d'adjuvants selon la revendication 10 ou 11, caractérisée en ce qu'elle contient comme acide ou sel d'acide polyhydroxydicarboxylique, de l'acide ou du sel d'acide galactarique, de l'acide ou du sel d'acide glucarique, de l'acide ou du sel d'acide tartrique ou des mélanges de ces acides et/ou sels.
13. Association d'adjuvants selon une des revendications 10 à 12, caractérisée en ce que l'association d'adjuvants est pulvérisée par des composants liquides à cireux, de préférence par des tensioactifs non ioniques.
14. Procédé de fabrication d'une association d'adjuvants contenant comme adjuvants, de la zéolithe et/ou des silicates stratifiés cristallins de la formule générale (I) $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, dans laquelle M représente le sodium ou l'hydrogène, x, un nombre de 1,9 à 4 et y, un nombre de 0 à 20, et comme complexants, des acides ou des sels d'acides polyhydroxydicarboxyliques comportant 4 à 6 atomes de carbone et au moins 2 groupes hydroxy par molécule, ou des mélanges de ces acides et/ou sels, caractérisé en ce que ladite association d'adjuvants est fabriquée par mélangeage, granulation et/ou séchage par pulvérisation.
15. Procédé de fabrication d'un agent de lavage et de nettoyage granulaire conformément à une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le granulat est fabriqué par séchage par pulvérisation.
16. Procédé de fabrication d'un agent de lavage et de nettoyage granulaire conformément à une des revendications 1

à 9, caractérisé en ce que le granulat est fabriqué par un procédé de granulation ou d'extrusion.

17. Procédé de fabrication d'un agent de lavage et de nettoyage granulaire conformément à une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'association d'adjuvants constituée de zéolithe et/ou de silicates stratifiés cristallins de la formule générale (I) $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, dans laquelle M représente le sodium ou l'hydrogène, x, un nombre de 1,9 à 4 et y, un nombre de 0 à 20, ainsi que d'acides ou de sels d'acides polyhydroxydicarboxyliques comportant 4 à 6 atomes de carbone et au moins 2 groupes hydroxy, ou de mélanges de ces acides et/ou sels est mise en oeuvre sous la forme d'un "compound" séché par pulvérisation ou granulé, comme composant d'addition par mélange à d'autres constituants des agent de lavage et de nettoyage.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Titre

Phosphate-free washing or cleaning agents contg. zeolite and/or layer silicate support materials and polyhydroxy carboxylic acid (salt) complexing agents - useful for washing textiles.

Données de publication**N° de publication**

DE4228044 A1 19940303 DW1994-10 C11D-003/12 10p * AP: 1992DE-4228044 19920824
WO9404650 A1 19940303 DW1994-10 C11D-003/22 Ger 22p AP: 1993WO-EP02171 19930816 DSNW: JP
PL US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE
EP-656051 A1 19950607 DW1995-27 C11D-003/22 Ger FD: Based on WO9404650 AP: 1993EP-0919062
19930816; 1993WO-EP02171 19930816 DSR: AT BE CH DE ES FR IT LI NL
EP-656051 B1 19960403 DW1996-18 C11D-003/22 Ger 13p FD: Based on WO9404650 AP:
1993EP-0919062 19930816; 1993WO-EP02171 19930816 DSR: AT BE CH DE ES FR IT LI NL
DE59302126 G 19960509 DW1996-24 C11D-003/22 FD: Based on EP-656051; Based on WO9404650 AP:
1993DE-5002126 19930816; 1993EP-0919062 19930816; 1993WO-EP02171 19930816
ES2086236 T3 19960616 DW1996-31 C11D-003/22 FD: Based on EP-656051 AP: 1993EP-0919062
19930816
JP08500373 W 19960116 DW1996-42 C11D-003/12 25p FD: Based on WO9404650 AP:
1993WO-EP02171 19930816; 1994JP-0501838 19930816
EP-656051 B2 19981223 DW1999-04 C11D-003/22 Ger FD: Based on WO9404650 AP: 1993EP-0919062
19930816; 1993WO-EP02171 19930816 DSR: AT BE CH DE ES FR IT LI NL

Numéro de Priorité 1992DE-4228044 19920824

Nbre de Pays Couverts 20

Nbre de Publications 8

Brevets Cités EP-228274; WO9005175; WO9207928

CIB

C11D-003/12 C11D-003/22 C11D-003/08 C11D-003/20 C11D-011/02

Résumé**Basic**

DE4228044 A Washing or cleaning agents (A) esp. for textiles, contg. 15-60 wt. % zeolite and/or crystalline layer silicates of formula $\text{NaMSixO}(2x+1) \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (I) as phosphate free support materials (B) and complexing agents, (C) chosen from 4-6C polyhydroxydicarboxylic acid (salts) contg. at least 2 hydroxy gps. per mol. or mixts. thereof, the wt. ratio of (B) to (C) being 30:1:1.

M = Na or H; x = 1.9-4; and y = 0-20.

Also claimed are (i) support material combinations (D) contg. (B) and (C), and (ii) the prepn. of (D) by mixing, granulating and/or spray drying.

ADVANTAGE - (A) have prim. washing capability comparable with and a sec. washing capability better than citrate-contg. agents. (Dwg.0/0)

Equiv. Europ.

EP-656051 B A detergent, more particularly a laundry detergent, containing zeolite and/or crystalline layer silicates corresponding to general formula (I): $\text{NaMSixO}_2x+1 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, where M is sodium or hydrogen, x is a number of 1.9 to 4 and y is a number of 0 to 20, as phosphate-free builders together with complexing agents, characterised in that it contains the builders in quantities of 15 to 60% by weight and complexing agents selected from polyhydroxydicarboxylic acids or polyhydroxydicarboxylic acid salts containing 4 to 6 carbon atoms and at least 2 hydroxy groups per molecule or mixtures of these acids and/or salts, the ratio by weight of builders to polyhydroxydicarboxylic acid or polyhydroxydicarboxylic acid salt or mixtures of these acids and/or salts being 30:1 to 1:1. ((Dwg.0/0))

Déposant & Inventeur(s)

Déposant (HENK) HENKEL KGAA

Inventeurs KOTTWITZ B; UPADEK H

Codes d'accès

Numéro 1994-075216 [10]

No. Sec. C1994-034214

Codes

Codes Manuels CPI: D11-A01A D11-A01B1 D11-A03 D11-B01 D11-B02 D11-B03 D11-B10 D11-B11 D11-B15.

Classes Derwent D25 E19 E34

Codes de mise à jour

Code de mise à jour 1994-10

Code Mise à Jour Equivalents 1994-10; 1995-27; 1996-18; 1996-24; 1996-31; 1999-04

Autres

Nos. de composés 9410-A2201-M 9410-A2202-U 9410-A2301-M R00540-M R06055-M

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)